

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-040525**

(43)Date of publication of application : **08.02.2000**

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/08

H01M 2/16

(21)Application number : **10-207875**

(71)Applicant : **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(22)Date of filing : **23.07.1998**

(72)Inventor : **MORI TATSUO
KOSHIBA NOBUHARU
AKIYAMA TAKASHI
WAKI SHINICHI**

(54) ORGANIC ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ultra-heat-resisting organic electrolyte secondary battery adaptable to automatic soldering by a reflow furnace.

SOLUTION: A solution prepared by dissolving, in a solvent containing sulfolane as a main ingredient, a lithium salt having a sulfonic group, for instance, a lithium trifluoromethanoic acid, lithium bis-perfluoromethylsulfonylimide or lithium bis-perfluoroethylsulfonylimide is used as an electrolyte. In addition, polyphenylene sulfide is used for a gasket, and a nonwoven fabric of polyphenylene sulfide is used for a separator as battery constituents. Heat resistance of around 250° C can be imparted to a coin-type battery having such a composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-40525

(P2000-40525A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 1 1
2/08		2/08	W 5 H 0 2 1
2/16		2/16	P 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-207875

(22) 出願日 平成10年7月23日 (1998.7.23)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 森 辰男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 小柴 信晴

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

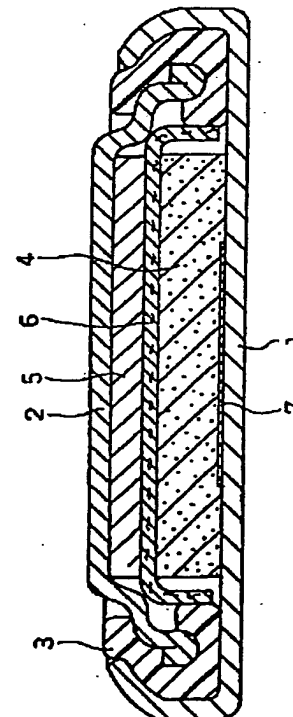
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リフロー炉による自動ソルダリングに対応できる超耐熱性有機電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 スルホラン主成分とする溶媒に、スルホン基を有するリチウム塩、例えばトリフルオロメタン酸リチウム、構造中にイミド結合を有するリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド もしくはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドを溶解したものを電解液として用いる。更に、電池構成部品として、ガスケットにポリフェニレンスルフィド、セパレータにポリフェニレンスルフィドの不織布を用いる。このような構成のコイン型電池で、250℃程度の耐熱性を付与することが可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、両電極を隔離するセパレータ、および有機電解液からなる発電要素を、正極缶、封口板、およびガスケットにより密封した有機電解液二次電池であって、前記有機電解液が、スルホン基を有するリチウム塩、およびこれを溶解するスルホランを主成分とした溶媒からなることを特徴とする有機電解液二次電池。

【請求項2】 スルホン基を有するリチウム塩が、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム LiCF_3SO_3 である請求項1記載の有機電解液二次電池。

【請求項3】 スルホン基を有するリチウム塩が、分子構造中にイミド結合を有するリチウム塩である請求項1記載の有機電解液二次電池。

【請求項4】 分子構造中にイミド結合を有するリチウム塩が、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ およびリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミド $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ からなる群より選択される請求項3記載の有機電解液二次電池。

【請求項5】 ガスケットがポリフェニレンスルフィドからなる請求項1～4のいずれかに記載の有機電解液二次電池。

【請求項6】 セパレータがポリフェニレンスルフィドからなる請求項1～4のいずれかに記載の有機電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子機器の主電源やメモリバックアップ用電源に使用される有機電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に有機電解液電池は、エネルギー密度が高く、機器の小型化および軽量化が可能であり、また保存特性、耐漏液性等の信頼性に優れていることから、各種電子機器の主電源やメモリバックアップ用電源としてその需要は年々増加している。この種の電池においては、充電ができない一次電池が主流であり、代表的な電池系としては、負極にリチウム金属、正極に二酸化マンガン、フッ化炭素、塩化チオニール、二酸化イオウ、クロム酸銀等を用いた電池が知られている。さらに最近、充電可能な二次電池が開発され、中でも負極にリチウムアルミニウム合金等を用いたコイン型リチウム二次電池は、数年前から実用化されており、特に、正極に五酸化バナジウム、マンガン酸リチウムを用いたものが一般的である。

【0003】 二次電池の有機電解液としては、従来、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ブチレンカーボネイト、γ-ブチロラクトン等の高沸点かつ高誘電率溶媒の1種または2種以上の混合系に、粘度を低

下させ導電性を高めるために1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン等の低沸点かつ低粘度溶媒を1種以上混合した多成分系の混合溶媒に、溶質であるリチウム塩として、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 を溶解したものが一般的に知られている。しかし、このような電解液を用いた有機電解液二次電池は、高温下に放置されると、低沸点溶媒の蒸発によるセパレータのドライアップあるいはリチウム塩の熱分解によって電池性能の劣化が進行し、従来電池の使用温度範囲の上限は60～85℃程度が限界であった。

【0004】 また、最近になって、小型ポータブル機器のメモリバックアップ電源として電池径6mm以下の超小型のコイン型二次電池の開発が盛んに行われている。このような超小型タイプのプリント基板への実装方法として、電池のリード端子をリフロー法による自動ソルダリングにより実装する試みがなされている。しかし、リフロー炉内部は、短時間ではあるが高温状態となり、特にピーク時においては数十秒間程度は250℃もの超高温状態となる。従って、通常の構成の電池をリフロー炉に通過させると、電解液が瞬間的に気化するために電池内部の内圧が上昇し破裂に至る。また、電解液の性能以外にも、電池の構成部品の耐熱性も重要である。すなわち、絶縁パッキングであるガスケット及び正負電極を絶縁するセパレータは、一般的にポリプロピレン製のものが用いられているが、ポリプロピレンの熱軟化温度は100～120℃であるため、リフロー炉通過時には電解液とともに破壊に至るものである。このような理由により、リフロー法による自動ソルダリング実装に対応するコイン型二次電池は未だ実用には至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、有機電解液二次電池に対して、耐熱性及び信頼性を有する溶媒およびリチウム支持塩の組合せにより、従来にない高温耐熱性を有機電解液二次電池に付与することを目的とする。本発明は、さらに、ガスケット、セパレータ等の構成部品・材料に対しても電解液とのマッチングを考慮しながら高耐熱性材料に変更し、250℃程度の耐熱性を付与することによって、リフロー炉による自動ソルダリングに対応することを可能とする超耐熱性有機電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するために本発明は、正極、負極、両電極を隔離するセパレータ、および有機電解液からなる発電要素を、正極缶、封口板、およびガスケットにより密封した有機電解液二次電池において、前記有機電解液を、スルホン基を有するリチウム塩、およびこれを溶解するスルホランを主成分とした溶媒から構成することを特徴とする。ここにおいて、スルホン基を有するリチウム塩として、トリフルオ

ロメタンスルホン酸リチウム LiCF_3SO_3 が用いられる。

【0007】また、スルホン基を有するリチウム塩として、分子構造中にイミド結合を有するリチウム塩が用いられる。特に、リチウム塩として分子構造中にイミド結合を有するものを用いた場合、負極としてリチウムが電気化学的に吸蔵されたリチウムアルミニウム合金を用いた系において、充放電サイクル特性を向上させる効果がある。このスルホン基を有するリチウム塩としては、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニイミド $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ およびリチウムビスパーフルオロエチルスルホニイミド $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ が好適に用いられる。前記のガスケットおよびセパレータは、ポリフェニレンスルフィドからなるものが好ましい。これらの電池構成部品を用いてコイン型の電池構造をとると、250℃程度の耐熱性を付与することが可能であり、リフロー炉による自動ソルダリングに対応することを可能とする超耐熱性有機電解液二次電池を得ることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施形態において、電解液は、スルホランを主成分とする溶媒系にトリフルオロメタン酸リチウム LiCF_3SO_3 、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニイミド $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ あるいはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニイミド $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を溶解したものである。リフロー炉は、250℃程度もの高温状態となるため、少なくとも電解液の溶媒の沸点は250℃より高いことが望ましい。通常よく用いられる有機溶媒であるプロピレンカーボネイト及びエチレンカーボネイトの沸点は、いずれも250℃以下である。本発明のスルホランを主成分とした溶媒を用いた場合、スルホランの沸点は約280℃とリフロー炉の温度より高く、250℃において蒸気圧は有するものの比較的安定であり、さらに、リチウム塩を溶解することによって沸点上昇により沸点はさらに高くなり、有効に作用する。

【0009】次に、スルホン基を有するリチウム塩について説明する。前記のような高温曝される用途に求められるリチウム塩の特性としては、大きく2点あると考えられる。第1は、リチウム塩の熱分解温度である。通常有機電解液二次電池のリチウム塩として用いられている過塩素酸リチウム、リチウム六フッ化リン等の熱分解温度は100℃前後であり、250℃の高温下に一瞬でも曝せれてしまうと熱分解によりリチウム塩としての機能が失われ、正常な電池反応が行われなくなってしまう。これに対して、構造中にスルホン基を有するリチウム塩は、一般的に熱分解温度が高いことが知られており、特に、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニイミドあるいはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニイミドの熱分解温度は200℃を大きく上回るものであ

り、250℃下に放置されても安定しており、円滑な電池反応の進行を可能にするものである。

【0010】第2には、電解液の導電率に対する影響である。電解液の導電率は、勿論高い程望ましいものであり、電池が大電流の放電を可能にする重要な要因の一つである。一般的に、電解液の溶媒は、粘度を低下させてリチウムイオンの移動度を高め、電池の放電反応をスムーズに進行させるために、ジエチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等の低粘度溶媒を配合するのが一般的である。しかし、これらの溶媒は、沸点が100℃前後と低いから、配合すると電解液の沸点が低下してしまうために、前記のような用途には不適当である。従って、そのような用途に対しては、溶解時に高導電率を示すリチウム塩の使用が望まれる。これに対して、特に、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニイミドあるいはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニイミドは、分子構造中にイミド結合を有することから、解離塩の移動度が高く、従って低粘度溶媒の配合なくともある程度の導電率を得ることができ、スムーズな放電反応を可能にする。

【0011】また、負極にリチウムアルミニウム合金を用いた系においては、リチウム塩中にイミド結合を有する場合、導電率が高いことに起因して、リチウム電析時におけるアルミニウム合金表面におけるリチウム拡散がスムーズになり、詳細は不明であるが、充放電サイクル特性が飛躍的に向上することがわかった。以上の理由により、電解液の溶媒としてスルホランを主成分として用い、リチウム塩としてトリフルオロメタン酸リチウム、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニイミドあるいはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニイミドを溶解したものをを用いることにより、耐高温特性が飛躍的に向上する有機電解液二次電池を得ることが可能である。

【0012】次に、電池構成部品について説明する。絶縁バックングであるガスケットは、ポリフェニレンスルフィド(PPS)製のものを用い、また、セパレータにはポリフェニレンスルフィド製の不織布を用いることが好ましい。これについては2つの理由がある。第1は、PPSの耐熱性である。PPSは一般的に熱軟化温度が200℃以上を有するものであり、ガラス繊維等のフィラーの添加を行えば250℃程度の高温下においても熱変形することなくリフロー炉中の高温下においてもガスケット及びセパレータとしてのそれぞれの機能を維持し続けることが可能である。第2は、PPSは前述したスルホラン系の溶媒に対して溶解することなく化学的に安定であるという点である。この特性により高温保存における長期信頼性を得ることが可能となる。以上の発電要素及びハウジング部材を組み合わせることにより、250℃程度の耐熱性を付与することが可能であり、リフロー炉による自動ソルダリングに対応できる超耐熱性有機

電解液二次電池が得られる。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例を図1を参照して説明する。図1は本発明による有機電解液二次電池の縦断面図である。電池寸法は径6.8mm、厚み2.1mmである。正極端子を兼ねる正極缶1および負極端子を兼ねる封口板（負極缶ということもある。）2は、いずれも耐食性の優れたステンレス鋼からなる。正極缶1と封口板2を絶縁するPPS製のガスケット3は、正極缶及び封口板と接する面にはピッチが塗布されている。正極4は、活物質であるマンガン酸リチウムに導電剤としてカーボンブラックおよび結着剤としてフッ素樹脂粉末を混合し、直径4mm、厚さ1.2mmのペレット状に成型した後、250℃で12時間乾燥したものである。負極5は、マンガン金属を5重量%含むアルミニウム-マンガン合金を直径4mm、厚さ0.3mmの円板状に打ち抜き、封口板2の内側に圧接させている。

【0014】負極のアルミニウム合金をリチウムと合金化するには、電池組み立て時にアルミニウム合金の表面にリチウム箔を圧着し、電解液の存在下でアルミニウム合金中にリチウムを吸蔵させて電気化学的にリチウム-アルミニウム合金を作り、これを負極として用いている。正極缶1の内面中央に正極集電体を兼ねるカーボン塗膜7を形成し、その上に正極4およびPPS製不織布からなるセパレータ6をのせ、電解液を注液した後、前記の負極5およびガスケット3を取り付けた封口板2を正極缶1に組み合わせ、正極缶の開口端をガスケットの周縁部にかしめつけて密封している。

【0015】《実施例1、2》上記の構成において、電解液は、スルホランとプロピレンカーボネイトを体積比5:1の割合で混合した溶媒に、リチウム塩としてリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを1モル/1の割合で溶解したで、15μlが充填されている。この電池をAとする。電解液として、リチウム塩にトリフルオロメタン酸リチウムを用いた他は電池Aと同じ構成の電池をBとする。

【0016】《比較例》電解液として、溶媒にプロピレンカーボネイトを用い、溶質にリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを用いた他は電池Aと同じ構成のものを比較例の電池Cとする。電解液として、溶媒にスルホランと1,2-ジメトキシエタンを体積比2:1の割合で混合したもの、溶質にリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを用いた他は電池Aと同じ構成のものを比較例の電池Dとする。電解液として、リチウム塩にリチウム六フッ化リンを用いた他は電池Aと同じ構成のものを比較例の電池Eとする。電解液として、リチウム塩に過塩素酸リチウムを用いた他は電池Aと同じ構成のものを比較例の電池Fとする。次に、セパレータとしてポリプロピレンの不織布を用いた他は電池Aと同じ構成のものを比較例の電池Gとする。ガスケットとしてポリプロピレン製を用いた他は電池Aと同じ構成のものを比較例の電池Hとする。

【0017】以上実施例の電池A、B、および比較例の電池C～Hについて、初期の内部抵抗（交流法1kHz）を確認後、100kΩの負荷を接続し放電容量の測定を行った。放電容量はマンガン酸リチウムの理論容量を100としてそれに対する比率により求めた。次に、0.1mAの定電流により、上限電圧3.25V、下限電圧2.0Vとして充放電サイクル試験を行い、充放電可能回数を求めた。次に、実際に高周波加熱式リフロー炉中に各電池を通過させ耐リフロー試験を行った。リフロー炉の温度プロファイルは、余熱工程として180℃を2分間、次に、加熱工程として180℃→245℃→180℃を30秒間で通過し、その後、室温に至るまで自然冷却を行う装置であり、外観による目視検査及び電圧検査を行いながら合計3回通過させることとした。そして、試験を通過した電池については内部抵抗を再び測定し、初期と比較して劣化度合いを確認した。表1および表2にこれらの結果を示す。

【0018】

【表1】

試験電池	初期の内部抵抗 (Ω)	放電容量 (%)	放電サイクル (回)	フロー炉試験			リフロー後の内部抵抗 (Ω)
				1回通過後	2回通過後	3回通過後	
A	150	94	85	異常無し	異常無し	異常無し	156
B	245	91	43	異常無し	異常無し	異常無し	255
C	147	95	86	電圧低下	—	—	—
D	95	98	84	電圧低下	—	—	—
E	240	91	47	異常無し	異常無し	異常無し	2900
F	654	62	35	異常無し	異常無し	異常無し	1200
G	137	95	87	ショート	—	—	—
H	152	95	83	故障	—	—	—

【0019】表1より、本発明による電池Aは、理論値の94%の放電容量を有しており、リフロー通過試験も

3回まで異常はみられず、また、通過後の内部抵抗値も初期状態とほとんど変化はみられないことから、リフロ

一通過による熱ダメージはみられず良好な結果が得られた。次に、リチウム塩としてトリフロオロメタン酸リチウムを用いた同じく本発明による電池Bは、初期の内部抵抗値が電池Aと比較して若干高いものの、電池Aの結果と同様に、リフロー通過試験3回まで異常はみられず、電気特性的にも良好な結果が得られた。

【0020】一方、溶媒にプロピレンカーボネイトを用いた比較例の電池Cは、リフロー通過中に溶媒の沸騰に伴う内圧上昇が原因とみられる破裂が発生した。また、低粘度・低沸点溶媒である1,2-ジメトキシエタンを添加した比較例の電池Dは、最も低い内部抵抗を示したもののリフロー通過中に電池Cと同じ原因と考えられる現象により破裂が発生した。リチウム塩にリチウム六フッ化リンを用いた比較例の電池E及び過塩素酸リチウムを用いた電池Fは、リフロー炉通過後にリチウム塩の熱分解に伴って電解液抵抗が上昇したためと考えられる内部抵抗の増大が確認され、電気特性機能が破壊された結果であった。また、セパレータ材質にポリプロピレンを用いた比較例の電池Gは、リフロー炉通過中にセパレータが溶融収縮して負極と正極が接触することにより内部ショートが発生した。ガスケット材質にポリプロピレンを用いた比較例の電池Hは、リフロー炉通過中にガスケットが溶融し溶融部から液漏れが発生した。また、充放電サイクル数については、溶媒の種類に関係無く、リチウム塩にリチウムビスパーフルオロメチルスルホンイミドを用いた電解液において、約80回以上の充放電が可能であり、その他のリチウム塩に比べて良好な結果が確認された。これは、負極のリチウムアルミニウム合金の表面におけるリチウムの析出形態に良い効果を生み出したためと考えられる。

【0021】以上のように、本発明による電池は、放電

性能、充放電サイクル性能、リフロー時における耐高温性能のいずれにおいても優れた結果を得ることができた。これは、電解液の溶媒主成分であるスルホランの耐熱性とリチウム塩であるリチウムビスパーフルオロメチルスルホンイミドの耐熱性、優れた導電性及びリチウムアルミニウム合金負極に対する安定性によるものである。さらに、電池構成部品とガスケットにポリフェニレンスルフィド製を用い、かつ、セパレータにポリフェニレンスルフィド製の不織布を用い、リフロー時の耐熱性を得ることが可能になったことによるものである。また、リチウム塩にリチウムビスパーフルオロエチルスルホンイミドを用いた場合においても上記と全く同様の結果を得ることができた。

【0022】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電解液処方の最適化により耐熱性能を大幅に高めた有機電解液二次電池を得ることができる。さらに、電池構成部品の耐熱性を高めることによって、リフロー法による自動ソルダリングによる実装が可能な有機電解液二次電池を得ることができる。

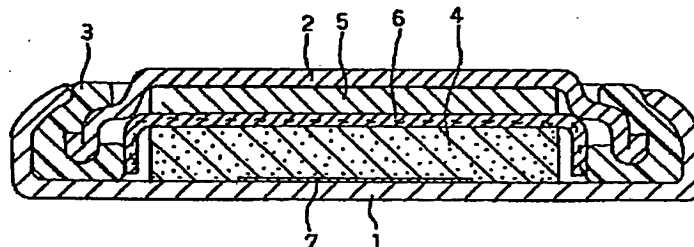
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における有機電解液二次電池の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極缶
- 2 封口板
- 3 ガスケット
- 4 正極
- 5 負極
- 6 セパレータ
- 7 正極集電体

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 秋山 崇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 脇 新一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内